



# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

REC'D 24 SEP 2004

INPI

PCT

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 08 SEP. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété Industrielle  
Le Chef du Département des brevets

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU b)

Martine PLANCHE



INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE  
26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

ORIGINAL

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354\*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

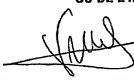
Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DS 540 W / 250599

<b>Remise des pièces</b> DATE <b>5 JUIN 2003</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0306796</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI <b>- 5 JUIN 2003</b>		<b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b> Isabelle ANDRIEU Direction de la Propriété Industrielle RHODIA SERVICES 40, rue de la Haie Coq 93306 AUBERVILLIERS CEDEX	
Vos références pour ce dossier (facultatif) R 03070 / IA			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N°	Date / /
ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date / /
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N°	Date / /
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b> PROCEDE POUR DEPOSER ET FORMER UN FILM PROVENANT D'UNE DISPERSION AQUEUSE DE POLYMERE FILMOGENE SUR UNE SURFACE A BASE D'UNE COMPOSITION DE LIANTS MINERAUX ENCORE HUMIDE, AINSI QUE LES COMPOSITIONS DE LIANTS MINERAUX AINSI REVETUES ET LEURS UTILISATIONS			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation Date / / N° Pays ou organisation Date / / N° Pays ou organisation Date / / N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite» <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR</b>			
Nom ou dénomination sociale		RHODIA CHIMIE	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN		6 . 4 . 0 . 1 . 4 . 5 . 2 . 6 .	
Code APE-NAF		. . .	
Adresse		Rue 26, Quai Alphonse Le Gallo	
Code postal et ville		92512 BOULOGNE-BILLANCOURT CEDEX	
Pays		FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES PIÈCES DATE <b>5 JUIN 2003</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0306796</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI
<b>Vos références pour ce dossier :</b> <i>(facultatif)</i>		R 03070 / IA
<b>6 MANDATAIRE</b>		
Nom		ANDRIEU
Prénom		Isabelle
Cabinet ou Société		RHODIA SERVICES Direction de la Propriété Industrielle
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		11065
Adresse	Rue	40, rue de la Haie-Coq
	Code postal et ville	93306 AUBERVILLIERS CEDEX
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		01 53 56 54 24
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		01 53 56 54 10
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>		
<b>7 INVENTEUR (S)</b>		
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
Paieement échelonné de la redevance		<b>Paieement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques</b> <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		<b>Uniquement pour les personnes physiques</b> <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) :</i>
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», Indiquez le nombre de pages jointes		
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)  ANDRIEU Isabelle		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b>  

**Procédé pour déposer et former un film provenant d'une dispersion aqueuse de polymère filmogène sur une surface à base d'une composition de liants minéraux encore humide, ainsi que les compositions de liants minéraux ainsi revêtues et leurs utilisations**

5

La présente invention concerne un procédé d'application d'une couche de finition comme par exemple une peinture ou un vernis sur une surface à base d'une composition de liants minéraux encore humide. Ceci concerne en particulier des compositions de liants minéraux sous forme de pièces moulées ou des éléments pré-fabriqués pour la construction, le génie civil ou les travaux publics.

On peut citer à titre d'exemple de pièces moulées ou des éléments pré-fabriqués pour la construction les tuiles en ciment ou béton, le ciment ou le béton étant renforcé ou non par des fibres, les plaques de parement, les plaques de fibrociment ou des éléments moulés en fibrociment, ou les plaques de plâtre.

Très schématiquement le processus de fabrication d'une pièce moulée ou pré-fabriquée à base d'une composition de liants minéraux comporte les étapes suivantes :

- Etape 1 : préparation de la composition de liant minéral hydraulique par mélange en phase aqueuse du liant hydraulique avec éventuellement, des charges minérales, des fibres cellulosiques, de l'alcool polyvinylique, des colorants minéraux (oxydes métalliques), et éventuellement un filtrage afin d'obtenir un gâteau ;
- Etape 2 : Moulage du gâteau encore malléable obtenu à l'étape 1 ;
- Etape 3 : Dépôt d'une couche de finition telle qu'une peinture ou un vernis du gâteau moulé de l'étape 2 ;
- Etape 4 : Cure thermique de consolidation du gâteau obtenu à l'étape 3.

La couche de finition de l'étape 3 peut être une peinture ou un vernis surtout si la composition de liant hydraulique comprend des colorants mélangés dans la masse.

35

La peinture ou le vernis utilisés peuvent être en phase solvant ou sous forme d'une dispersion aqueuse de polymères filmogène (latex).

- Lorsque la peinture ou le vernis est en phase solvant, il n'y a pas de difficulté technique particulière.
- Cependant, pour des raisons d'écologie il est préférable d'éviter d'utiliser des solvants, et la profession cherche bien entendu à substituer la peinture ou le vernis à base solvant par des dispersions aqueuses de polymères filmogènes.

- Or un problème technique se pose pour déposer et former un film provenant d'une émulsion aqueuse de polymère filmogène sur une surface à base d'un liant minéral encore humide, avec de l'eau libre en surface, comprenant des sels minéraux solubles et alcalins extraits du liant minéral.

- En effet les phases aqueuses du liant minéral (tel que le ciment) encore frais et du latex sont miscibles, ce qui entraîne une migration et une diffusion de ces sels solubles du liant minéral vers la dispersion aqueuse de polymères filmogène pendant les phases de filmification et de consolidation du film.
- Les inconvénients prévisibles sont bien sur, une mauvaise filmification par "obstacle" à la coalescence, et au cours du vieillissement, la déstructuration du film, et même son intégration dans la masse du coulis de liant minéral dans les cas les plus extrêmes, ou alors des efflorescences minérales apparaissant à la surface extérieure de la peinture ou du vernis, avec création de zones hydrophiles non protégées et une altération possible de la pièce moulée peinte ou vernis selon le procédé décrit ci-dessus lorsqu'elle est exposée aux intempéries.

- La filmification peut être encore plus difficile quand la température est plus froide, notamment en période hivernale ou les températures dans l'unité de fabrication peuvent être inférieures à 10° C, voir négatives.
- En effet, pour éviter les problèmes de "collage" des tuiles finies entre elles au cours du stockage (tuiles empilées) et aussi pour éviter leur ensaillement à l'usage, on utilise dans ces applications des latex possédant des températures de transition vitreuses (Tg) élevées, de l'ordre de 30 à 60°C.
- Dans ces conditions, on doit ajouter au latex des plastifiants ou des agents de coalescence organiques volatils (COV), pour abaisser la température de filmification minimum -TMFF-, et rendre possible la formation du film, ce qui est évidemment néfaste pour l'environnement.

Le besoin existait de trouver un moyen de déposer et former un film provenant d'une émulsion aqueuse de polymère filmogène sur une surface à base d'un liant minéral encore humide qui ne présente pas les inconvénients de l'art antérieur décrits ci-dessus, et qui permette d'obtenir un revêtement de bonne  
 5 qualité dans toutes les conditions de mises en œuvre, en résuisant le plus possible le recours à des composés organiques volatils.

La présente invention a donc pour objet un procédé pour déposer et former un film provenant d'une émulsion aqueuse de polymère filmogène sur une surface  
 10 à base d'une composition de liants minéraux encore humide, caractérisé en ce qu'on ajoute une quantité suffisante d'au moins un copolymère amphiphile hydrosoluble à ladite émulsion aqueuse de polymère filmogène, le copolymère amphiphile hydrosoluble étant choisi parmi :

- (i) au moins un polymère obtenu par polymérisation
  - 15 • d'au moins un monomère (I) éthyléniquement insaturé de type acide monocarboxylique ou polycarboxylique, ou bien précurseur d'acides carboxyliques de type anhydride, aliphatique, cyclique, linéaire ou ramifié, et
  - d'au moins un monomère hydrocarboné (II), linéaire ou ramifié,  
 20 monoéthyléniquement insaturé, ce monomère hydrocarboné n'étant pas aromatique ;
- (ii) au moins un polymère issu de la polymérisation d'au moins un monomère (I) acide monocarboxylique ou polycarboxylique, ou anhydride, aliphatique, cyclique, linéaire ou ramifié, éthyléniquement insaturé, et comprenant au  
 25 moins un greffon hydrophobe, hydrocarboné, en C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>, saturé ou non, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, ce greffon hydrophobe n'étant pas aromatique;
- (iii) au moins un polymère obtenu par modification chimique comme par exemple une esterification, une transesterification ou une amidification d'un  
 30 polymère précurseur comprenant d'une part des sites sur lesquels on peut greffer un greffon hydrophobe, comme par exemple des sites acides carboxyliques ou des esters, ce greffon hydrophobe n'étant pas aromatique et comprenant d'autre part des motifs acides carboxyliques ou précurseurs d'acides carboxyliques.

35 Les liants minéraux peuvent être choisis parmi les liants hydrauliques ou les liants aériens.

Un liant hydraulique au sens de la présente invention est un liant qui fait prise au contact de l'eau et qui une fois durci n'est plus sensible à l'eau.

On peut citer à titre d'exemple de liants hydrauliques les ciments qui peuvent être de type portland, alumineux ou de hauts fourneaux.

5

Un liant aérien au sens de la présente invention est un liant qui fait prise au contact de l'eau et qui une fois durci reste sensible à l'eau.

On peut citer à titre d'exemple de liants aériens les plâtres.

- 10 D'autres composés souvent ajoutés comme additifs minéraux au ciment présentent également des propriétés hydrauliques comme les cendres volantes, les schistes calcinés et les pouzzolanes naturels ou synthétiques. Ces additifs minéraux, appelés composés pouzzolaniques réagissent avec la chaux et forment des silicates de calcium hydratés.

15

Lorsque les liants minéraux sont des liants minéraux hydrauliques, ils sont généralement à base de ciment. Ils peuvent être sous forme de coulis ou bétons. Ils sont utilisés par exemple dans les applications suivantes : les enduits monocouches, les systèmes d'isolation thermique extérieure, les enduits de lissage et de ragréage, les mortiers de réparation, ou les revêtements d'étanchéité.

20

Lorsque les liants minéraux sont des liants minéraux aériens ils sont généralement à base de plâtres.

25

Les liants minéraux de l'invention sont de préférence sous forme de pièces moulées ou d'éléments pré-fabriqués pour la construction, le génie civil ou les travaux publics.

- 30 On peut citer à titre d'exemple les tuiles en ciment, le ciment étant renforcé ou non par des fibres, les plaques de parement, les plaques de fibrociment ou des éléments moulés en fibrociment, ou les plaques de plâtre.

La peinture ou le vernis sont sous forme d'une dispersion aqueuse de polymère filmogène insoluble dans l'eau (latex).

Les polymères filmogènes insolubles dans l'eau préférés sont obtenus par polymérisation de monomères choisis parmi :

- les esters vinyliques et plus particulièrement l'acétate de vinyle ;
- les acrylates et méthacrylates d'alkyle dont le groupe alkyle contient de 1 à 10 atomes de carbone par exemple les acrylates et méthacrylates de méthyle, éthyle, n-butyle, 2-éthylhexyle ;
- les monomères vinyloaromatiques en particulier le styrène.

Ces monomères peuvent être copolymérisés entre eux ou avec d'autres monomères à insaturation éthylénique, pour former des homopolymères, des copolymères ou des terpolymères.

- A titre d'exemples non limitatifs de monomères copolymérisables avec l'acétate de vinyle et/ou les esters acryliques et/ou le styrène, on peut citer l'éthylène et les oléfines comme l'isobutène; les esters vinyliques d'acides monocarboxyliques saturés, ramifiés ou non, ayant de 1 à 12 atomes de carbone, comme le propionate, le "Versatate" (marque déposée pour les esters d'acides ramifiés en C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub>), le pivalate, le laurate de vinyle ; les esters d'acides insaturés mono- ou di-carboxyliques possédant 3 à 6 atomes de carbone avec les alcanols possédant 1 à 10 atomes de carbone, comme les maléates, fumarates de méthyle, d'éthyle, de butyle, d'éthylhexyle ; les monomères vinyloaromatiques tels que les méthylstyrènes, les vinyltoluènes ; les halogénures de vinyle tels que le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène, les diolefines particulièrement le butadiène ; les esters (méth)allyliques de l'acide (méth)acrylique, les esters (méth)allyliques des mono et diesters des acides maléique, fumarique et itaconique, ainsi que les dérivés alkéniques des amides des acides acryliques et méthacryliques, tels que le N-méthallymaléimide.

On peut notamment choisir au moins 2 monomères copolymérisables de natures différentes pour obtenir un terpolymère.



On peut citer à titre d'exemple un terpolymère de type acétate/versatate/Dibutylmaléate.

- 5 D'une manière générale les peintures ou vernis utilisés sont des peintures ou vernis acryliques c'est à dire qu'ils comprennent des polymères à base de monomères de type acryliques (tels que les acrylates et méthacrylates d'alkyle dont le groupe alkyle contient de 1 à 10 atomes de carbone par exemple les acrylates et méthacrylates de méthyle, éthyle, n-butyle, 2-éthylhexyle) ;. Ils peuvent comprendre également d'autres monomères, il peut s'agir par exemple
- 10 de vernis styrène-acrylique.
- Cependant dans les applications visées les peintures ou vernis acryliques « purs », c'est à dire à base de monomères de type acryliques seulement sont préférés.
- 15 Les latex utilisés sont choisis de telle façon que leur température de transition vitreuse (TG) soit comprise entre 0 et 60°C, et de préférence comprise entre 30 et 60°C. Ceci permet d'éviter le collage des objets moulés revêtus dans les phases de stockage.
- 20 Eventuellement, les dispersions aqueuses de polymères filmogènes peuvent comprendre des plastifiants, ceci afin de diminuer la température de formation de film (TMMF) lorsque le procédé de l'invention est mis en œuvre dans des conditions de température très froides, c'est à dire à des températures inférieures à 0°C.
- 25 Comme indiqué plus haut, le copolymère amphiphile hydrosoluble qui est ajouté à la dispersion aqueuse de polymère filmogène est choisi parmi :
- (i) au moins un polymère obtenu par polymérisation
    - d'au moins un monomère (I) éthyléniquement insaturé de type acide monocarboxylique ou polycarboxylique, ou bien précurseur d'acides
    - 30 carboxyliques de type anhydride, aliphatique, cyclique, linéaire ou ramifié, et
    - d'au moins un monomère hydrocarboné (II), linéaire ou ramifié, monoéthyléniquement insaturé, ce monomère hydrocarboné n'étant pas aromatique ;
  - 35 (ii) au moins un polymère issu de la polymérisation d'au moins un monomère (I) acide monocarboxylique ou polycarboxylique, ou anhydride, aliphatique, cyclique, linéaire ou ramifié, éthyléniquement insaturé, et comprenant au moins un greffon hydrophobe, hydrocarboné, en C4-C30, saturé ou non,

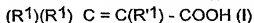
éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, ce greffon hydrophobe n'étant pas aromatique;

- (iii) au moins un polymère obtenu par modification chimique comme par exemple une esterification, une transesterification ou une amidification d'un polymère précurseur comprenant d'une part des sites sur lesquels on peut greffer un greffon hydrophobe, comme par exemple des sites acides carboxyliques ou des esters, ce greffon hydrophobe n'étant pas aromatique et comprenant d'autre part des motifs acides carboxyliques ou précurseurs d'acides carboxyliques.

10

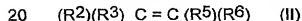
Selon un mode de réalisation particulier de la première variante (i), on peut citer tout d'abord les polymères issus de la polymérisation :

- d'au moins un monomère (I) a la formule suivante :

15  
formule dans laquelle :

- les radicaux  $R^1$ ,  $R^1$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné en  $C_1 - C_{10}$  comprenant éventuellement un groupement -COOH, un groupement -COOH ; et

- d'au moins un monomère de formule (II) a la formule suivante :



formule dans laquelle :

- le radical  $R^2$  représente un atome d'hydrogène, radical alkyle, linéaire ou ramifié, en  $C_1 - C_{10}$  éventuellement substitué par des hétéroatomes.;

- le radical  $R^3$  représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en  $C_1 - C_{10}$  éventuellement substitué par des hétéroatomes, ou un radical -O- $R^4$ , c'est à dire un éther vinylique, avec  $R^4$  représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en  $C_1 - C_{10}$  éventuellement substitué par des hétéroatomes;

- le radical  $R^5$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en  $C_1 - C_{10}$  éventuellement substitué par des hétéroatomes.;

- le radical  $R^6$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en  $C_1 - C_{10}$  éventuellement substitué par des hétéroatomes.;

étant entendu que au moins un des radicaux  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^5$  ou  $R^6$  représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en  $C_1 - C_{10}$  éventuellement substitué par des hétéroatomes;

35

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le monomère de formule (I) est tel que l'un des radicaux  $R^1$  est un atome d'hydrogène ; l'autre radical  $R^1$  représente un atome d'hydrogène, un groupement -COOH ou un groupement -

$(CH_2)_n - COOH$  dans lequel  $n$  est compris entre 1 et 4, un radical alkyle en  $C_1 - C_4$  ;  $R^1$  représente un atome d'hydrogène, en groupement  $-(CH_2)_m - COOH$  dans lequel  $m$  est compris entre 1 et 4, un radical alkyle en  $C_1 - C_4$ .

- De préférence, l'une des radicaux  $R^1$  représente un atome d'hydrogène, l'autre radical  $R^1$  représente un atome d'hydrogène, un groupement  $-COOH$  ou  $(CH_2)-COOH$ , un radical méthyle, et  $R'^1$ , représente un atome d'hydrogène, un groupement  $-CH_2 COOH$  ou un radical méthyle.

- 10 Selon un mode de réalisation plus particulier, le monomère de formule (I) est choisi parmi les acides ou anhydrides acrylique, méthacrylique, citraconique, maléique, fumarique, itaconique, ou crotonique.

- De manière encore plus préférée le monomère de formule (I) est choisi parmi  
15 l'anhydride maléique.

- En ce qui concerne le monomère de formule (II), ce dernier peut être notamment choisi parmi l'éthylène, le propylène, le 1-butène, l'isobutylène, le n-1-pentène, le 2-méthyl 1-butène, le n-1-hexène, le 2-méthyl 1-pentène, le 4-méthyl 1-pentène,  
20 le 2-éthyl 1-butène, le diisobutylène (ou 2,4,4-triméthyl 1-pentène), le 2-méthyl 3,3-diméthyl 1-pentène, ou pour les ether vinyliques parmi l'isobutylvinyl ether, le methylvinyl ether, le 1-menthyl vinyl ether, le phenyl vinyl ether ou l'octadecylevinyl ether.

- 25 De préférence, le copolymère de formule (i) est issu de la polymérisation de l'anhydride maléique et de l'isobutylène.

Il est précisé que le polymère (i) est obtenu plus particulièrement en effectuant une polymérisation radicalaire des monomères (I) et (II).

30

Ces composés sont bien connus de l'homme de l'art. A titre de polymère de ce type, on peut citer celui commercialisé sous la dénomination Gerozon® T36 (anhydride maléique/diisobutylène), commercialisé par Rhodia Chimie, le Sokalan® CP9 (anhydride maléique/oléfine) commercialisé par BASF, ainsi que  
35 les résines Gantrez commercialisées par la société ISP.

D'une manière générale, la quantité suffisante de copolymère amphiphile hydrosoluble ajouté dans la dispersion aqueuse de polymère filmogène (latex)

est comprise entre 0,3 et 5 % en poids de copolymère amphiphile hydrosoluble sec par rapport au poids de latex sec.

- 5 De manière la quantité suffisante de copolymère amphiphile hydrosoluble ajouté dans la dispersion aqueuse de polymère filmogène (latex) est comprise entre 0,5 et 3 % en poids de copolymère amphiphile hydrosoluble sec par rapport au poids de latex sec.

- 10 De manière encore plus préférentielle, la quantité suffisante de copolymère amphiphile hydrosoluble ajouté dans la dispersion aqueuse de polymère filmogène (latex) est comprise entre 0,5 et 1,5 % en poids de copolymère amphiphile hydrosoluble sec par rapport au poids de latex sec.

- 15 L'ajout de copolymère amphiphile hydrosoluble doit bien sur être convenablement dosé pour des questions économiques et aussi techniques. Le copolymère amphiphile étant un produit hydrosoluble, il ne faut pas qu'il soit en excès par rapport à la quantité nécessaire pour couvrir la surface du ciment humide d'une couche monomoléculaire. Si il est en excès, il peut alors exsuder lui même ou nuire à la bonne tenue du film.

- 20 L'ajout du copolymère amphiphile hydrosoluble peut être effectué par addition de poudre solide de copolymère amphiphile hydrosoluble ou bien par addition d'une solution aqueuse de ce copolymère amphiphile hydrosoluble à la dispersion aqueuse de polymère filmogène (latex), c'est à dire un mélange liquide/liquide.
- 25 Ces ce deuxième mode de réalisation qui est préféré.

- 30 Les solutions de copolymère amphiphile hydrosoluble sont préparés de telle sorte qu'on délaye le copolymère amphiphile hydrosoluble dans l'eau, et on ajoute une base, comme par exemple de l'ammoniac, de la monoéthanolamine, de l'hydroxyde de sodium et/ou de l'hydroxyde de potassium, à des températures allant de 20°C à 100°C. Les solutions finies ont de préférence un pH >8. Par exemple, dans le cas où le copolymère amphiphile hydrosoluble utilisé est le Geropon T36, il est possible d'utiliser le Géropon T36 DF qui est une solution contenant 25 % de matière active, dont le pH à 10% dans l'eau est compris entre
- 35 10 et 11,5.

Le mélange du copolymère amphiphile hydrosoluble et de la dispersion aqueuse de polymère filmogène peut être effectué par mélange liquide/liquide

dans tous mélangeurs liquides/liquides permettant de mélanger sans introduction d'air.

- 5 La composition de l'invention comprenant le mélange du copolymère amphiphile hydrosoluble de l'invention et de la dispersion aqueuse de polymère filmogène peut être appliquée par pulvérisation, par rouleau ou par brosses, ou par toutes autres techniques connues sur la surface humide de la composition de liant minéral.
- 10 La présente invention a également pour objet une composition de liants minéraux dont la surface est recouverte au moins en partie par un film provenant du séchage d'une composition comprenant une émulsion aqueuse de polymère filmogène et au moins un copolymère amphiphile hydrosoluble.
- 15 Les liants minéraux de l'invention sont de préférence sous forme de pièces moulées ou d'éléments pré-fabriqués pour la construction, le génie civil ou les travaux publics.

- On peut citer à titre d'exemple les tuiles en ciment, le ciment étant renforcé ou
- 20 non par des fibres, les plaques de parement, les plaques de fibrociment ou des éléments moulés en fibrociment, ou les plaques de plâtre.

#### Exemples

#### 25 Exemple 1

##### Procédé de fabrication des tuiles en béton

- Fabrication du corps de tuile : Le corps de tuile est obtenu par une technique de type "Fibro-ciment": Un slurry aqueux, dilué (environ 200 g/l) comportant
- 30 du ciment, des charges minérales type  $\text{CaCO}_3$ , un mélange de fibres cellulosiques et d'alcool polyvinylique, des additifs divers, et éventuellement des colorants minéraux (oxydes métalliques), est filtré sur un tambour filtrant. Cette technique proche d'une technique papetière permet la
- réalisation d'un gâteau, qui peut être constitué d'une multicouche pour avoir
- 35 l'épaisseur finale requise.

- Ce gâteau de ciment encore malléable est moulé. Il est possible en outre de déposer un slurry de ciment concentré non fibré, sur la partie visible de la tuile, ceci pour coller et faire disparaître les fibres superficielles qui sortent du corps de tuile.
- 5 - Ce gâteau moulé est revêtu d'une couche de finition qui est un vernis acrylique,
- puis ce gâteau moulé et vernis subi une cure thermique de consolidation.

10

Les essais réalisés en Australie montrent des résultats de qualité aléatoire, notamment en fonction de la saison et de la température au moment de la fabrication. En période chaude, le problème semble résolu, et le produit Australien de Box Hill, pur acrylique, Tg° environ 30°, Duramul D 641 peut

15

donner satisfaction. En revanche, en période hivernale, des températures inférieures à 10° peuvent régner dans les unités de production, et dans ces conditions, les résultats obtenus sont mauvais. En effet la filmification est retardée par la température

20

trop basse (évaporation plus lente de l'eau de la dispersion aqueuse du polymère filmogène), l'eau du ciment frais et l'eau de la dispersion aqueuse du polymère filmogène ont plus de temps pour se mélanger et pour créer les problèmes mentionnés plus haut, c'est à dire une mauvaise filmification par "obstacle" à la coalescence, et au cours du vieillissement, la déstructuration du film, et même son intégration dans la masse du coulis de liant minéral dans les

25

cas les plus extrêmes, ou alors des efflorescences minérales apparaissant à la surface extérieure de la peinture ou du vernis, avec création de zones hydrophiles non protégées et une altération possible de la pièce moulée peinte ou vernis selon le procédé décrit ci-dessus lorsqu'elle est exposée aux intempéries.

30

Nous avons entrepris une série de divers tests d'application pour essayer de résoudre ce problème, généré par un phénomène qu'on peut éventuellement qualifier "d'interfaces indéfinies et miscibles" par la mise au point d'une émulsion de latex adaptée, qui consiste à modifier ou à additiver le Duramul de manière

35

à le rendre opérant dans tous les cas. Nous avons donc testé une série d'additifs, ajoutés à faible dose au Duramul dans des conditions reproduisant la technique Wet on wet.

## 2- Définition des tests

Avant toute chose, nous avons défini plusieurs niveaux de tests, consistant à déposer le latex Duramul ou des Duramul additivés sur une surface cimentaire se trouvant à différents niveaux d'évolution de son processus d'hydratation et cristallisation.

Le test retenu est le suivant, qui est celui présentant les conditions de mise en oeuvre les plus difficiles. Il s'agit du niveau où le ciment est le moins hydraté et où un film d'eau continu est en formation à la surface supérieure.

On prépare un slurry de ciment ayant la composition suivante :

Eau	21% en poids par rapport au poids total du mélange
Ciment Portland CPA52.5	38%
Sable Sifracco EN 31	38%
Oxyde fer (colorant)	3%

On dispose le slurry dans des empreintes de dimensions 10X30X6 mm, dans un moule silicone. On laisse reposer 5 minutes, puis on pulvérise sur cette surface une quantité déterminée du latex ou latex additivé à tester. Pour ce faire, on utilise un pulvérisateur de produit liquide avec un système de mise sous pression, et on pèse le pulvérisateur avant et après l'application sur la surface cimentaire.

Les résultats sont appréciés par une observation visuelle de l'état de surface après séchage, et un essai de décollement du film formé. On note aussi l'état du film, sa continuité ou sa discontinuité et sa résistance à l'eau.

Le phénomène d'efflorescence calcique peut être visualisé de manière plus sensible en déposant sur la surface quelques gouttes d'une solution aqueuse d'acide, par exemple à 5 g/l de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Dans le cas d'apparition d'un micro-dégagement gazeux superficiel (bulles de gaz), on démontre et on conclut à la présence superficielle de carbonate de calcium, composant prépondérant des efflorescences.

Enfin et surtout, on poursuit les examens visuels des éprouvettes après des vieillissements prolongés, comme par exemple 5 mois, en condition ambiante température comprise entre 20-25° C, hygrométrie variable entre 30 et 70% HR (Cf photographies en annexe).

Ce point est important car des phénomènes relativement lents de déstructuration des films surviennent et permettent de différencier clairement les solutions avancées.

### 5 3- Type d'additifs testés

Plusieurs additifs (taux d'addition variant entre 1 et 3%) ont été ajoutés à une dispersion aqueuse de polymère filmogène Duramul D641 à l'aide d'un mélangeur de laboratoire de type Rayneri à basse vitesse (environ 150 t/mn) de manière à ne pas inclure de bulles d'air dans le mélange.

10

#### **Composition du Latex (Duramul D641), utilisé dans tous les exemples**

Methyl Methacrylate 60% en poids par rapport au poids total du mélange

Ethyl Acrylate 11%

15 Butyl Acrylate 28%

Methacrylic Acid 1%

Extrait sec (ES) 49%

### 20 **Composition du Geropon T36 commercialisé par la société Rhodia exemple d'additif selon l'invention**

Copolymère statistique alterné obtenu par la copolymérisation d'un mélange anhydride maléique et d'isobutylène équimolaire. Copolymère amphiphile.

En pratique on a utilisé une solution de Geropon T36 DF contenant 25 % de matière active, dont le pH à 10% dans l'eau est compris entre 10 et 11,5.

25

#### **Composition du Bevaloid 6857 commercialisé par la société Rhodia un additif testé à titre d'exemple comparatif**

30 c'est un copolymère statistique base acrylique, hydrosoluble ayant la composition suivante:

Acrylate de Butyl 60% en poids par rapport au poids total du mélange

Styrène 15%

Acide méthacrylique 25%

35 Le copolymère est neutralisé à l'ammoniaque (rétrogradation du pH au séchage), pH 7-8

ES 20%.

Copolymère amphiphile



**Composition du Bevaloid 9 commercialisé par la société Rhodia un additif testé à titre d'exemple comparatif**

- 5 Copolymère d'acides carboxyliques (acide méthacrylique et acide maléique sous forme anhydride ) produit non amphiphile.

**Composition du Rhodoline 226/35 commercialisé par la société Rhodia un additif testé à titre d'exemple comparatif**

- 10 Copolymère d'acides carboxyliques (acide méthacrylique et acide acrylique) produit non amphiphile. Masse moléculaire 3500g/mol.

**Composition du Sopronyl AR10 commercialisé par la société Rhodia un additif testé à titre d'exemple comparatif**

- 15 Copolymère d'acides carboxyliques (acide méthacrylique et acide acrylique) produit non amphiphile. Masse moléculaire 10 000 g/mol.

**4- Résultats des tests :Tableau I**

- 20 Il s'agit du test le plus difficile à passer avec une couche d'eau mobile à la surface de l'éprouvette à revêtir.

Le Bevaloid 6857, comprenant parmi les monomères du styrène, est additionné au Duramul à un taux de 1% et donne des résultats améliorés par rapport au témoin mais insuffisants.

- 25 Le même aditif additionné à 3% ne donne pas de résultat positif.

Le Géropon T36 donne des résultats très satisfaisants (voir figure I et tableau I) aussi bien à 1% qu' à 3 % en poids de Géropon T36 sec par rapport au poids de latex Duramul sec.

- 30 Les autres produits testés ne sont pas opérants.

## REVENDECATIONS

5

1. Procédé pour déposer et former un film provenant d'une dispersion aqueuse de polymère filmogène sur une surface à base d'une composition de liants minéraux encore humide, caractérisé en ce qu'on ajoute une quantité suffisante d'au moins un copolymère amphiphile hydrosoluble à ladite dispersion aqueuse de polymère filmogène, le copolymère amphiphile hydrosoluble étant choisi parmi :

10

(i) au moins un polymère obtenu par polymérisation

15

- d'au moins un monomère (I) éthyléniquement insaturé de type acide monocarboxylique ou polycarboxylique, ou bien précurseur d'acides carboxyliques de type anhydride, aliphatique, cyclique, linéaire ou ramifié, , et

- d'au moins un monomère hydrocarboné (II), linéaire ou ramifié, monoéthyléniquement insaturé, ce monomère hydrocarboné n'étant pas aromatique ;

20

(ii) au moins un polymère issu de la polymérisation d'au moins un monomère (I) acide monocarboxylique ou polycarboxylique, ou anhydride, aliphatique, cyclique, linéaire ou ramifié, éthyléniquement insaturé, et comprenant: au moins un greffon hydrophobe, hydrocarboné, en C4-C30, saturé ou non, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, ce greffon hydrophobe n'étant pas aromatique;

25

(iii) au moins un polymère obtenu par modification chimique comme par exemple une esterification, une transesterification ou une amidification d'un polymère précurseur comprenant d'une part des sites sur lesquels on peut greffer un greffon hydrophobe, comme par exemple des sites acides carboxyliques ou des esters, ce greffon hydrophobe n'étant pas aromatique et comprenant d'autre part des motifs acides carboxyliques ou précurseurs d'acides carboxyliques.

30

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les liants minéraux sont choisis parmi les liants hydrauliques ou les liants aériens.

35

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que les liants minéraux hydrauliques sont choisis parmi les ciments qui peuvent être de type portland, alumineux ou de hauts fourneaux.
- 5 4. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que les liants minéraux aériens sont choisis parmi les plâtres.
5. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que les liants minéraux sont choisis parmi les cendres volantes, les schistes calcinés et les pouzzolanes
- 10 naturels ou synthétiques.
6. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que les liants minéraux hydrauliques sont sous forme de coulis ou bétons.
- 15 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que les liants minéraux sont sous forme de pièces moulées ou d'éléments pré-fabriqués pour la construction, le génie civil ou les travaux publics.
8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que les pièces moulées
- 20 ou les éléments pré-fabriqués sont choisis parmi les tuiles en ciment, le ciment étant renforcé ou non par des fibres, les plaques de parement, les plaques de fibrociment ou des éléments moulés en fibrociment, ou les plaques de plâtre.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé
- 25 en ce que la dispersion aqueuse de polymère filmogène (latex) comprend au moins un polymère insoluble dans l'eau obtenu par polymérisation de monomères choisis parmi :
- les esters vinyliques et plus particulièrement l'acétate de vinyle ;
  - les acrylates et méthacrylates d'alkyle dont le groupe alkyle contient de 1 à 10
- 30 atomes de carbone par exemple les acrylates et méthacrylates de méthyle, éthyle, n-butyle, 2-éthylhexyle ;
- les monomères vinylaromatiques en particulier le styrène ;

ces monomères pouvant être copolymérisés entre eux ou avec d'autres monomères à insaturation éthylénique copolymérisables avec l'acétate de vinyle et/ou les esters acryliques et/ou le styrène, pour former des homopolymères, des copolymères ou des terpolymères.

5

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que les monomères copolymérisables avec l'acétate de vinyle et/ou les esters acryliques et/ou le styrène, peuvent être choisis parmi l'éthylène et les oléfines comme l'isobutène; les esters vinyliques d'acides monocarboxyliques saturés, ramifiés ou non, ayant
- 10 de 1 à 12 atomes de carbone, comme le propionate, le "Versatate" (marque déposée pour les esters d'acides ramifiés en C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub>), le pivalate, le laurate de vinyle ; les esters d'acides insaturés mono- ou di-carboxyliques possédant 3 à 6 atomes de carbone avec les alcanols possédant 1 à 10 atomes de carbone, comme les maléates, fumarates de méthyle, d'éthyle, de butyle, d'éthylhexyle ;
- 15 les monomères vinyliques tels que les méthylstyrènes, les vinyltoluènes ; les halogénures de vinyle tels que le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène, les diolefines particulièrement le butadiène ; les esters (méth)allyliques de l'acide (méth)acrylique, les esters (méth)allyliques des mono et diesters des acides maléique, fumarique et itaconique, ainsi que les dérivés alkéniques des amides
- 20 des acides acryliques et méthacryliques, tels que le N-méthallymaléimide.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 ou 10, caractérisé en ce que la dispersion aqueuse de polymère filmogène (latex) comprend au moins un polymère insoluble dans l'eau obtenu par polymérisation de monomères
- 25 choisis parmi les acrylates et méthacrylates d'alkyle dont le groupe alkyle contient de 1 à 10 atomes de carbone par exemple les acrylates et méthacrylates de méthyle, éthyle, n-butyle, 2-éthylhexyle).

- 30 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que dans la variante (i)  
le monomère (I) a la formule suivante :  
$$(R^1)(R^1) C = C(R^1) - COOH (I)$$
  
formule dans laquelle :

- les radicaux  $R^1$ ,  $R^1$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné en  $C_1 - C_{10}$  comprenant éventuellement un groupement - COOH, un groupement - COOH ; et le monomère de formule (II) a la formule suivante :
- 5  $(R^2)(R^3) C = C (R^5)(R^6) \quad (II)$   
formule dans laquelle :
- le radical  $R^2$  représente un atome d'hydrogène, radical alkyle, linéaire ou ramifié, en  $C_1 - C_{10}$  éventuellement substitué par des hétéroatomes ;
- le radical  $R^3$  représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en  $C_1 - C_{10}$  éventuellement substitué par des hétéroatomes, ou un radical  $-O-R^4$ , c'est à dire un ether vinylique, avec  $R^4$  représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en  $C_1 - C_{10}$  éventuellement substitué par des hétéroatomes ;
- 10 - le radical  $R^5$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en  $C_1 - C_{10}$  éventuellement substitué par des hétéroatomes ;
- le radical  $R^6$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en  $C_1 - C_{10}$  éventuellement substitué par des hétéroatomes ;
- 15 étant entendu que au moins un des radicaux  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^5$  ou  $R^6$  représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en  $C_1 - C_{10}$  éventuellement substitué par des hétéroatomes ;
- 20 13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le monomère de formule (I) est tel que :
- l'un des radicaux  $R^1$  est un atome d'hydrogène ;
- l'autre radical  $R^1$  représente un atome d'hydrogène, un groupement -COOH
- 25 ou un groupement -  $(CH_2)_n - COOH$  dans lequel n est compris entre 1 et 4, un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ;
- $R^1$  représente un atome d'hydrogène, en groupement - $(CH_2)_m - COOH$  dans lequel m est compris entre 1 et 4, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ .
- 30 14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que le monomère de formule (I) est tel que :
- l'un des radicaux  $R^1$  représente un atome d'hydrogène,
- l'autre radical  $R^1$  représente un atome d'hydrogène, un groupement -COOH ou  $(CH_2)-COOH$ , un radical méthyle, et
- 35 -  $R^1$  représente un atome d'hydrogène, un groupement - $CH_2 COOH$  ou un radical méthyle.

15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que le monomère de formule (I) est choisi parmi les acides ou anhydrides acrylique, méthacrylique, citraconique, maléique, fumarique, itaconique, ou crotonique.
- 5 16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que le monomère de formule (I) est l'anhydride maléique.
17. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le monomère de formule (II), est choisi parmi l'éthylène, le propylène, le 1-butène, l'isobutylène, le 10 n-1-pentène, le 2-méthyl 1-butène, le n-1-hexène, le 2-méthyl 1-pentène, le 4-méthyl 1-pentène, le 2-éthyl 1-butène, le diisobutylène (ou 2,4,4-triméthyl 1-pentène), le 2-méthyl 3,3-diméthyl 1-pentène, l'isobutylvinyl ether, le méthylvinyl ether, le 1-menthyl vinyl ether, le phenyl vinyl ether ou l'octadecylevinyl ether.
- 15 18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 17, caractérisé en ce que le copolymère de formule (i) est issu de la polymérisation de l'anhydride maléique et de l'isobutylène.
19. Procédé, selon l'une quelconque des revendications précédentes, 20 caractérisé en ce que la quantité suffisante de copolymère amphiphile hydrosoluble ajouté dans la dispersion aqueuse de polymère filmogène (latex) est comprise entre 0,3 et 5 % en poids de copolymère amphiphile hydrosoluble sec par rapport au poids de latex sec.
- 25 20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que la quantité suffisante de copolymère amphiphile hydrosoluble ajouté dans la dispersion aqueuse de polymère filmogène (latex) est comprise entre 0,5 et 3 % en poids de copolymère amphiphile hydrosoluble sec par rapport au poids de latex sec.
- 30 21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 19 ou 20, caractérisé en ce que la quantité suffisante de copolymère amphiphile hydrosoluble ajouté dans la dispersion aqueuse de polymère filmogène (latex) est comprise entre 0,5 et 1,5 % en poids de copolymère amphiphile hydrosoluble sec par rapport au poids de latex sec.
- 35 22. Composition de liants minéraux dont la surface est recouverte au moins en partie par un film provenant du séchage d'une composition comprenant une émulsion aqueuse de polymère filmogène et au moins un copolymère

amphiphile hydrosoluble, ledit copolymère amphiphile hydrosoluble étant choisi parmi :

- (i) au moins un polymère obtenu par polymérisation
  - d'au moins un monomère (I) éthyléniquement insaturé de type acide monocarboxylique ou polycarboxylique, ou bien précurseur d'acides carboxyliques de type anhydride, aliphatique, cyclique, linéaire ou ramifié, , et
  - d'au moins un monomère hydrocarboné (II), linéaire ou ramifié, monoéthyléniquement insaturé, ce monomère hydrocarboné n'étant pas aromatique ;
- (ii) au moins un polymère issu de la polymérisation d'au moins un monomère (I) acide monocarboxylique ou polycarboxylique, ou anhydride, aliphatique, cyclique ou aromatique, linéaire ou ramifié, éthyléniquement insaturé, et comprenant au moins un greffon hydrophobe, hydrocarboné, en C4-C30, saturé ou non, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, ce greffon hydrophobe n'étant pas aromatique;
- (iii) au moins un polymère obtenu par modification chimique comme par exemple une esterification, une transesterification ou une amidification d'un polymère précurseur comprenant des sites sur lesquels on peut greffer un greffon hydrophobe, comme par exemple des sites acides carboxyliques ou des esters, ce greffon hydrophobe n'étant pas aromatique;

23. Composition de liants minéraux selon la revendication 22, caractérisée en ce que les liants minéraux sont sous forme de pièces moulées ou d'éléments pré-fabriqués.

24. Composition de liants minéraux selon la revendication 23, caractérisée en ce que les liants minéraux sont des tuiles en ciment, le ciment étant renforcé ou non par des fibres, des plaques de parement, des plaques de fibrociment, des éléments moulés en fibrociment, ou des plaques de plâtre.

Tableau 1

Nature des additifs ajoutés au Lutex commercial Duramul	Références commerciales des additifs testés (produits Rhodia)	% additivité sec/sec de l'additif dans l'émulsion Lutex	Compatibilité et Stabilité du mélange Lutex + additif	Les mélanges et le Lutex témoin sont déposés par pulvérisation sur le moule de ciment frais. Observation du film après 24 heures et après un vieillissement de 24 jours dans les conditions ambiantes de laboratoire	Cotation
Témoin	-	0	OK	Film mal formé, qui se désagège au vieillissement	-
Copolymère hydrosoluble amphiphile : anhydride maléique/isobutylène selon l'invention	Geropon T36	1	OK	Bel aspect du film brillant, homogène, très hydrophobe, stable au vieillissement	+++
Copolymère hydrosoluble amphiphile : anhydride maléique/isobutylène selon l'invention	Geropon T36	3	OK	Bel aspect du film brillant, homogène, très hydrophobe, stable au vieillissement	+++
terpolymère hydrosoluble amphiphile : Butylacrylate-styrène-acide méthacrylique	Beraloid 6857	1	OK	bel aspect, homogène, film hydrophobe	++
terpolymère hydrosoluble amphiphile : Butylacrylate-styrène-acide méthacrylique	Beraloid 6857	3	OK	Aspect hétérogène, film hydrophobe, mais discontinu	-
Copolymère hydrosoluble Acrylique-méthacrylique MW 3500	Rhodoline 22935	3	OK	Aspect farineux, film poudreux. Comportement hydrophile	-
Copolymère hydrosoluble acide maléique-acide méthacrylique	Beraloid 9	3	OK	surface hydrophile, le film est désagréé et intégré au ciment	-
Acide acrylique / acide méthacrylique	Sopronyl AP 40	3	Gélification	Non testé car émulsion non stable	-
Copolymère de Mw 10 000		1	Ok	bel aspect, homogène, film hydrophobe	++
Acide Adipique					
			+++	Très bien	
		Cotation	++	Positif mais insuffisant	
			-	Mauvais, négatif	



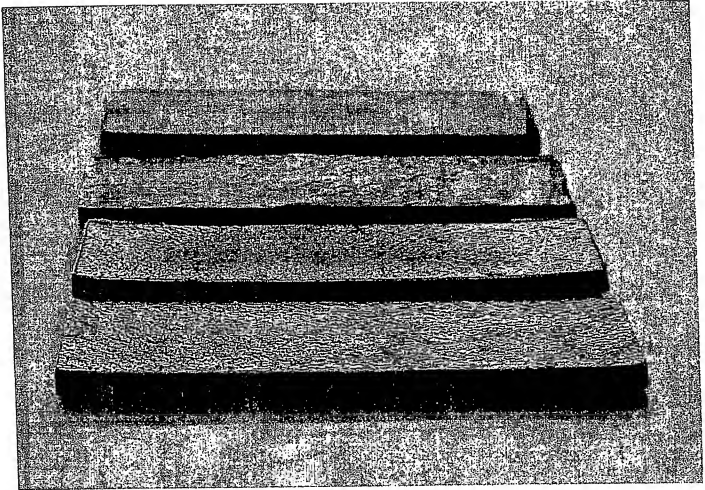


Figure 1

Aspects des éprouvettes de ciments après vieillissement 5 mois à température ambiante et humidité ambiante

Eprouvette 1 à partir du haut : Témoin, éprouvette non revêtue

Eprouvette 2 revêtue avec le latex seul (ligne 1 du tableau I page 1/2)

Eprouvette 3 revêtue avec le mélange latex - polymère hors de l'invention (ligne 4 du tableau I page 1/2)

Eprouvette 4 revêtue avec le mélange Latex - polymère selon l'invention ( ligne 2 du tableau I page 1/2)



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

## BREVET D'INVENTION

### CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.. / 1..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260009

<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif)		R 03070 / IA	
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		03 06796	
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum)			
PROCÉDE POUR DEPOSER ET FORMER UN FILM PROVENANT D'UNE DISPERSION AQUEUSE DE POLYMERES FILMOGENE SUR UNE SURFACE A BASE D'UNE COMPOSITION DE LIANTS MINÉRAUX ENCORE HUMIDE. AINSI QUE LES COMPOSITIONS DE LIANTS MINÉRAUX AINSI REVETUS ET LEURS UTILISATIONS			
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b> RHODIA CHIMIE 26, Quai Alphonse Le Gallo  92512 BOULOGNE-BILLANCOURT CEDEX			
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1./1.» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
<b>Nom</b>		JOUBERT	
<b>Prénoms</b>		Daniel	
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	26, Hameau du Bois du Ludde	
	<b>Code postal et ville</b>	60500	VINEUIL SAINT FIRMIN
<b>Société d'appartenance</b> (facultatif)			
<b>Nom</b>		SANCHEZ	
<b>Prénoms</b>		François	
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	94, rue du Général Giraud	
	<b>Code postal et ville</b>	93150	LE BLANC MESNIL
<b>Société d'appartenance</b> (facultatif)			
<b>Nom</b>			
<b>Prénoms</b>			
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>		
	<b>Code postal et ville</b>		
<b>Société d'appartenance</b> (facultatif)			
<b>DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)			
ANDRIEU Isabelle			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**